

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
11. April 2002 (11.04.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/28528 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: B01J 23/64,
27/186, 37/03, C23C 18/44, 18/18, C01B 15/029, C07B
31/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/11346

(22) Internationales Anmeldedatum:
1. Oktober 2001 (01.10.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 48 844.7 2. Oktober 2000 (02.10.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BUTZ, Thomas
[DE/DE]; Welsersstrasse 25a, 67063 Ludwigshafen (DE).
JUNICKE, Henrik [DE/DE]; Friedrichsplatz 8, 68165
Mannheim (DE).

(74) Anwälte: KINZEBACH, Werner usw.; Ludwigsplatz 4,
67059 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ,
LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,
MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG,
SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,
YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: SUPPORTED CATALYST CONSISTING OF METAL OF THE PLATINUM GROUP AND OBTAINED BY MEANS
OF CONTROLLED ELECTROLESS DEPOSITION

(54) Bezeichnung: GETRÄGERTER, DURCH KONTROLLIERTE STROMLOSE ABSCHIEDUNG ERHÄLTLICHER PLATIN-
METALL-KATALYSATOR

(57) Abstract: The invention relates to a supported catalyst consisting of metal of the platinum group. Said catalyst can be obtained by means of controlled electroless deposition of at least one metal of the platinum group from a precipitation solution containing i) at least one homogeneously dissolved compound consisting of metal of the platinum group, ii) a reducing agent, and iii) at least one collagen selected from isopoly acids and heteropoly acids of niobium, tantalum, molybdenum, tungsten and vanadium or the salts of the same. The invention also relates to a method for hydrogenating inorganic or organic compounds using the catalyst which is produced by means of controlled electroless deposition, especially for the direct synthesis of hydrogen peroxide.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen geträgerten Platinmetall-Katalysator, erhältlich durch kontrollierte stromlose Abscheidung wenigstens eines Platinmetalls aus einer Abscheidungslösung, die i) wenigstens eine homogen gelöste Platinmetallverbindung, ii) ein Reduktionsmittel und iii) wenigstens ein unter Isopolysäuren und Heteropolysäuren von Niob, Tantal, Molybdän, Wolfram und Vanadium oder deren Salze ausgewähltes Kontrollagens enthält. Die Erfindung betrifft ausserdem ein Verfahren zur Hydrierung anorganischer oder organischer Verbindungen unter Verwendung des durch die kontrollierte stromlose Abscheidung hergestellten Katalysators, insbesondere zur Direktsynthes von Wasserstoffperoxid.

WO 02/28528 A1

Geträgerter, durch kontrollierte stromlose Abscheidung erhältlicher Platinmetall-Katalysator

5

Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen geträgerten Platinmetall-Katalysator, ein Verfahren zu seiner Herstellung durch kontrollierte
10 stromlose Abscheidung und ein Verfahren zur Hydrierung anorganischer und organischer Verbindungen unter Verwendung des Katalysators, insbesondere zur Direktsynthese von Wasserstoffperoxid.

Geträgerte Platinmetall-Katalysatoren werden in zahlreichen chemischen Prozessen, insbesondere zur Hydrierung anorganischer und
15 organischer Verbindungen, eingesetzt und haben dort eine große technische Bedeutung erlangt. Eine intensiv untersuchte Umsetzung ist die so genannte Direktsynthese von Wasserstoffperoxid ausgehend von molekularem Sauerstoff und Wasserstoff. Man ist be-
20 strebt, für diese Umsetzung und andere Hydrierungen Katalysatoren mit hoher Aktivität und Selektivität aufzufinden.

Die US 6,168,775 beschreibt Edelmetall-Katalysatoren für die Wasserstoffperoxid-Direktsynthese. Eine Edelmetallsalzlösung wird
25 mit der Lösung eines ionischen Kontrollpolymers, z. B. eines Polyacrylats, mit einer Molmasse zwischen 300 und 8000 Dalton vermischt und vor oder nach Imprägnierung eines Trägers mit der Lösung mit Wasserstoff reduziert. Die so erhaltenen Katalysatoren sollen sich durch eine feine Verteilung des Edelmetalls auf dem
30 Träger und durch bevorzugte Ausbildung von Kristallen mit 110- und/oder 220-Kristallflächen an der Oberfläche auszeichnen.

Viele Metalle können durch stromlose Abscheidung, auch autokatalytisches Abscheiden genannt, auf Träger aufgebracht werden. Die
35 EP-A-0 875 235 beschreibt beispielsweise ein Verfahren zur Herstellung von geträgerten Katalysatoren, bei dem man einen porösen Träger mit einer Lösung eines Salzes des katalytisch aktiven Metalls und eines Reduktionsmittels behandelt und so eine stromlose Abscheidung des katalytisch aktiven Metalls erzielt.

40

Die WO 00/59635 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Platinmetall-Katalysatoren auf metallischen Trägern, bei dem die Abscheidung des Metalls in Form diskreter Partikel erfolgt. Das Abscheiden erfolgt aus einem wässrigen Medium, in dem das Platinmetall komplexiert vorliegt und das einen pH-Wert von mehr als 4
45 aufweist.

2

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Aktivität und/oder Selektivität der bekannten Platinmetall-Katalysatoren weiter zu verbessern, so dass die Raum-Zeit-Ausbeute der damit katalysierten Umsetzungen gesteigert werden kann. Das Platinmetall sollte
5 darüber hinaus fest auf dem Träger verankert sein, damit auch unter mechanischer Belastung eine hohe Standzeit erzielt werden kann.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch einen geträgerten Platinmetall-Katalysator gelöst, der durch kontrollierte stromlose Abscheidung wenigstens eines Platinmetalls aus einer Abschei-
10 dungslösung erhältlich ist, die

- i) wenigstens eine homogen gelöste Platinmetallverbindung,
15
- ii) ein Reduktionsmittel und
- iii) wenigstens ein unter Isopolysäuren und Heteropolysäuren von Niob, Tantal, Molybdän, Wolfram und Vanadium oder deren Sal-
20 zen ausgewähltes Kontrollagens enthält.

Die Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren zur Hydrierung molekularer anorganischer oder organischer Verbindungen, bei dem man die zu hydrierende Verbindung in Gegenwart des erfindungsge-
25 mäßen Katalysators mit Wasserstoff in Kontakt bringt.

Vermutlich wird durch stromloses Abscheiden des Platinmetalls auf dem Träger in Gegenwart einer gelösten Isopolysäure und/oder Heteropolysäure eine homogenere Beschichtung, d. h. eine einheitli-
30 chere Verteilung der Edelmetall-Partikel und eine einheitlichere Partikelgröße auf dem Träger erreicht, die zu einer verbesserten Aktivität und/oder Selektivität führt. Die Homogenität der Beschichtung kann beispielsweise mit Hilfe der Raster-Elektronenmikroskopie und/oder Röntgen-Photoemissions-Spektroskopie (ESCA)
35 untersucht werden.

Die Isopolysäure oder Heteropolysäure leitet sich von einem unter Niob, Tantal, Molybdän, Wolfram und Vanadium, vorzugsweise unter Molybdän, Wolfram und Vanadium ausgewähltem Element, besonders
40 bevorzugt von Wolfram, ab. Unter Isopolysäuren werden anorganische Polysäuren verstanden, die partielle Anhydride der Orthosäuren dieser Elemente darstellen und nur Zentralatome einer Sorte enthalten. Beispiele dafür sind Heptamolybdänsäure, Hexawolframsäure, Dodecawolframsäure, Divanadiumsäure, Decavanadiumsäure,
45 Hexaniobsäure, Hexatantalsäure. Unter Heteropolysäuren werden anorganische Polysäuren verstanden, die neben diesen Elementen ein weiteres Zentralatom, meist Arsen, Iod, Phosphor, Selen, Silicium

oder Tellur, enthalten. Beispiele für solche Heteropolysäuren sind 12-Molybdophosphorsäure, 12-Wolframatophosphorsäure, 12-Wolframatokieselsäure oder Hexawolframatoiodsäure. Die Iso- oder Heteropolysäure kann vorab gebildet und der Abscheidungs-
5 gesetzte Lösung zugegeben werden oder in situ in der Abscheidungs-
lösung aus geeigneten Vorläuferverbindungen gebildet werden. Der Kondensationsgrad der Iso- und/oder Heteropolysäuren ist nicht kritisch. Der Kondensationsgrad, der sich beim pH-Wert der Abscheidungs-
10 lösung einstellt, ist geeignet. Geeignete Vorläuferverbindungen sind monomere Oxosäuren, z. B. die Meso- oder Orthosäuren, bzw. oligomere Oxosäuren, z. B. Metasäuren der genannten Elemente oder deren Salze. Als Salze der Iso- und/oder Heteropolysäuren bzw. ihrer Vorläuferverbindungen kommen vor allem die Alkalimetallsalze, insbesondere die Natrium- und Kaliumsalze, oder die Ammoniumsalze
15 in Betracht.

Geeignete Vorläuferverbindungen sind z. B. Natriumwolframat, Ammoniummetavanadat, Natriummolybdat und dergleichen.

20 Das molare Verhältnis von Platinmetall zu Iso- und/oder Heteropolysäure oder Vorläuferverbindung dafür in der Abscheidungs-
lösung beträgt vorzugsweise 0,01 bis 5,0, insbesondere 0,1 bis 2,0, gerechnet als molares Verhältnis von Platinmetallatomen zu Niob-,
Tantal-, Molybdän-, Wolfram- und/oder Vanadiumatomen.

25 Platinmetalle im Sinne der Erfindung sind die nicht zur Eisen-
gruppe gehörenden Edelmetalle der 8. Nebengruppe des Perioden-
systems, nämlich Ruthenium, Rhodium, Iridium, Palladium, Osmium
und Platin. Bevorzugt sind Ruthenium, Rhodium, Palladium und Pla-
30 tin, besonders bevorzugt sind Palladium und Platin. Geeignet sind
auch Kombinationen der genannten Platinmetalle, bevorzugt sind
Kombinationen aus Palladium und Platin, aus Palladium und Rho-
dium, aus Palladium und Iridium, aus Palladium, Platin und Rho-
dium und aus Palladium, Platin und Iridium. Besonders bevorzugt
35 als Kombination ist Palladium und Platin. Bei den Kombinationen
mit Palladium stellt Palladium vorzugsweise die Hauptkomponente
dar. Der Palladiumanteil beträgt dann vorzugsweise mehr als
40 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 60 Gew.-% und besonders bevor-
zugt mehr als 80 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtgehalt an Platin-
40 metall.

Die katalytisch aktive Komponente der erfindungsgemäßen Katalysa-
toren kann außer Platinmetallen noch weitere Elemente als Promo-
toren oder Dotierung enthalten, die die Aktivität und/oder Selekt-
45 tivität des Katalysators beeinflussen. Dazu zählen bevorzugt Me-
talle, wie Cobalt, Nickel, Kupfer, Silber, Gold, Chrom, Mangan,
Rhenium, Aluminium, Zinn, Blei, Arsen, Antimon und Wismut, und

Nichtmetalle, wie Bor, Kohlenstoff, Silicium, Stickstoff und Phosphor.

Die als Promotoren oder Dotierungen eingesetzte Zusatzkomponenten 5 machen in der Regel 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den Platinmetallgehalt, aus.

Die Platinmetallverbindung ist unter Platinmetallsalzen und Platinmetallkomplexen ausgewählt. Bevorzugt werden Platinmetallkomplexe eingesetzt, insbesondere solche, in denen das Platinmetall in den Oxidationsstufen +1 bis +4 vorliegt. Vierfach koordinierte Komplexe sind bevorzugt. Insbesondere geeignet sind Palladium(II)komplexe, in denen Palladium in der Koordinationszahl 4 15 vorliegt.

Die Platinmetallkomplexe können unterschiedliche Liganden enthalten. Die Komplexe können vorab hergestellt oder in situ in der Abscheidungslösung gebildet werden. Geeignete negativ geladene 20 Liganden sind z. B. ausgewählt unter Halogeniden und Pseudohalogeniden, wie Chlorid, Bromid, Jodid, CN, OCN und SCN, C₁-C₆-Carbonsäuren, wie Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure und deren Salzen, Chelatliganden, wie zum Beispiel Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Nitrilotriessigsäure, 1,2-Diaminocyclohexantetraessigsäure und deren Salzen, Aminophosphonsäuren, wie Nitrilomethylenphosphonsäure, Diketonaten, wie Acetylacetonat, Hydroxycarbonsäuren, wie Glykolsäure, Milchsäure, Weinsäure und Gluconsäure, und deren Salzen. Geeignet als elektroneutrale Liganden sind z. B. Alkylnitride, wie Acetonitril, Amine, wie Ammoniak, 30 primäre, sekundäre und tertiäre C₁-C₆-Alkyl-Amine, wie Ethylamin, n-Propylamin, Isopropylamin, n-Butylamin, tert-Butylamin, Hexylamin, Dimethylamin, Diethylamin, Diisopropylamin, Di-n-butylamin, Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, N,N-Dimethylethylamin, N,N-Dimethylisopropylamin und N,N-Dimethylbutylamin, 35 Di-, Tri-, Tetra- und Polyamine, wie Ethylendiamin, Diethylentriamin und Triethylentetramin, nichtaromatische und aromatische cyclische Amine, wie Pyrrolidin, Piperidin, Morpholin, Piperazin, Pyrrol und deren n-C₁-C₆-Alkylderivate, Pyridin und Phenanthrolin, Phosphine, wie tertiäre C₁-C₆-Alkyl- und C₆-C₁₂-Arylphosphine, 40 insbesondere Triphenylphosphin, sowie Sulfide, wie C₁-C₆-Mono- und -Dialkylsulfide, C₆-C₁₂-Mono- und -Diarylsulfide und Sauerstoffverbindungen, Di-C₁-C₆-alkanole und Phenole sowie deren Ether.

5

Besonders bevorzugt sind stickstoffhaltige Liganden, insbesondere Amine, besonders bevorzugt Ammoniak. Vorzugsweise umfasst die Platinmetallverbindung einen Platinmetallkomplex mit einem stickstoffhaltigen Liganden.

5

Der Platinmetallgehalt der Abscheidungslösung liegt im Allgemeinen im Bereich von 0,001 bis 2 g/l, vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 0,5 g/l.

10 Bevorzugte Palladiumkomplexe sind H_2PdHal_4 , M_2PdHal_4 , $M_2Pd(CN)_4$, $(NH_4)_2PdHal_4$, $Pd(NH_3)_4Hal_2$, $Pd(NH_3)_4(NO_3)_2$ und $Pd(NH_3)_4(CN)_2$, wobei M für Alkalimetalle, insbesondere Natrium und Kalium, und Hal für Halogenatome, insbesondere für Chlor, Brom oder Iod, steht.

15 Bevorzugte weitere Platinmetallkomplexe sind $(NH_4)_2IrCl_6$, H_2PtCl_4 , $(NH_4)_2PtCl_4$, Na_2PtCl_4 und K_2PtCl_4 .

Darüber hinaus enthält die Abscheidungslösung wenigstens ein Reduktionsmittel in gelöster Form. Geeignet als Reduktionsmittel

20 sind alle Stoffe oder Stoffgemische, deren Redoxpotential unterhalb des Redoxpotentials der eingesetzten Platinmetallverbindung liegt. Bevorzugt sind Stoffe mit einem Standardpotential in wässrigem Medium von weniger als +0,5 Volt, vorzugsweise mit einem Standardpotential von weniger als 0 Volt.

25

Beispiele für geeignete Reduktionsmittel sind Ameisensäure oder α -Hydroxycarbonsäuren, wie Citronensäure, Milchsäure, Weinsäure und insbesondere die Salze der Carbonsäuren, bevorzugt die Alkali-, Erdalkali-, Ammonium- und C_1 - C_{10} -Alkylammoniumsalze, phosph-

30 horige oder hypophosphorige Säure, die Salze der phosphorigen oder hypophosphorigen Säure, insbesondere die Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze, C_1 - C_{10} -Alkanole, wie Methanol, Ethanol und Isopropanol, Zucker, wie Aldosen und Ketosen in Form von Mono-, Di- und Oligosacchariden, insbesondere Glucose, Fructose und Lactose, Aldehyde, wie Formaldehyd, Borwasserstoffverbindungen, wie z. B. Borhydride, Borane, Metallboranate und Borankomplexe, z. B. Diboran, Natriumborhydrid und Aminoborane, insbesondere Trimethylaminboran, Hydrazin und Alkylhydrazine, wie Methylhydrazin, Hydrogendithionite und Dithionite, insbesondere Natrium- und 40 Kaliumhydrogendithionit, Natrium-, Kalium- und Zinkdithionit, Hydrogensulfite und Sulfite, insbesondere Natrium- und Kaliumhydrogensulfit, Natrium-, Kalium- und Calciumsulfit, Hydroxylamin und Harnstoff, sowie Gemische davon.

45

6

Bevorzugte Reduktionsmittel sind Natrium- und Kaliumhypophosphit, Ammoniumformiat, Trimethylamin-boran, Natriumborhydrid, Natriumdithionit und Natriumhydrogendithionit, sowie Gemische von Ammoniumformiat und Natriumhypophosphit.

5

In der Regel wird mindestens ein Redoxäquivalent, bezogen auf die Summe der Platinmetalle und Zusatzkomponenten (z. B. Promotoren/Dotierungskomponenten), an Reduktionsmittel eingesetzt. Bevorzugt wird das Reduktionsmittel im Überschuss eingesetzt. Insbesondere
10 geeignet ist ein molares Verhältnis von Reduktionsmittel zu Platinmetall von 10:1 bis 100:1 und besonders bevorzugt 20:1 bis 60:1, wie zum Beispiel etwa 30:1, etwa 40:1 oder etwa 50:1.

Bevorzugt weist die Abscheidungslösung einen pH-Wert von mehr
15 als 6 auf. Dieser liegt vorzugsweise in einem Bereich von 7 bis 14, insbesondere 8 bis 12. Dazu kann es erforderlich sein, zu der Abscheidungslösung eine Base zuzugeben, um den gewünschten pH-Wert zu erreichen. Basen sind alle Stoffe bzw. Verbindungen, die geeignet sind, den pH-Wert des wässrigen Mediums auf den ge-
20 wünschten Wert einzustellen. Insbesondere werden solche Basen eingesetzt, die komplexstabilisierende Eigenschaften aufweisen, d. h. zumindest partiell Lewis-Basencharakter aufweisen. Vorzugsweise wird die Base ausgewählt unter Metalloxiden, Metallhydroxiden, insbesondere Alkalimetallhydroxiden, wie Natriumhydroxid und
25 Kaliumhydroxid, Metallcarbonaten, insbesondere Alkalimetall- und Erdalkalimetallcarbonaten, wie Lithiumcarbonat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Magnesiumcarbonat und Calciumcarbonat, Stickstoffbasen, insbesondere Ammoniak, primäre, sekundäre und tertiäre Aminen, wie die zuvor bei den stickstoffhaltigen Komplexli-
30 ganden beschriebenen. Ebenfalls geeignet sind Puffersysteme, insbesondere solche aus den vorgenannten Basen, den Salzen der vorgenannten Basen und/oder geeigneten Säuren. Besonders bevorzugte Basen sind Ammoniak und Natronlauge.

35 Die Abscheidungslösung ist in der Regel wässrig, d. h. sie enthält mindestens 10 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 30 Gew.-% und insbesondere mindestens 50 Gew.-% Wasser. Der von Wasser verschiedene Teil ist vorzugsweise ausgewählt unter mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol,
40 Isopropanol, n-Butanol, sec-Butanol, tert-Butanol, Tetrahydrofuran, Dioxan.

Als Träger können alle dem Fachmann bekannten Katalysatorträger verwendet werden, sowohl metallische als auch nicht-metallische.
45 Geeignete metallische Träger sind beispielsweise beschrieben in WO 00/59635, auf deren Offenbarung verwiesen wird. Nichtmetalli-

sche Träger sind in der Regel ausgewählt unter mineralischen Werkstoffen oder Kunststoffen.

Der Ausdruck "mineralischer Werkstoff" umfasst vorliegend ganz
5 allgemein nichtmetallische anorganische Werkstoffe, wie natürliche und synthetische Mineralien, Gläser, Keramiken etc. Vorzugsweise wird als mineralischer Werkstoff ein Glas eingesetzt. Bevorzugt sind Gläser aus geschmolzenem Siliciumdioxid oder geschmolzenem Quarz sowie Gläser auf Basis von Alkali-, Erdalkali-,
10 Boro-, Alumino- und Bleisilicat. Bevorzugte mineralische Trägermaterialien sind weiterhin auch Borat-, Phosphat-, Germanat-, Chalkogenid- und Halogenidgläser, wie z. B. aus Berylliumfluorid.

Vorzugsweise ist der als Träger eingesetzte mineralische Werkstoff weiterhin ausgewählt aus keramischen Materialien. Geeignete
15 keramische Materialien können aus Metalloxiden, -boriden, -nitriden und/oder -carbiden hergestellt werden. Die erfindungsgemäß eingesetzten keramischen Materialien können glasiert oder unglasiert, kristallin oder teilkristallin sein. Bevorzugt werden für
20 das erfindungsgemäße Verfahren Keramiken aus Basismaterialien eingesetzt, die ausgewählt sind unter Aluminiumoxid, Siliciumcarbid, Siliciumnitrid, Zirkondioxid und Mischungen davon. Vorzugsweise werden weiterhin Keramiken eingesetzt, die Kationen enthalten, wie das z. B. in Chelatit, Steatit, Cordierit, Anorthit,
25 Mullit oder Pollucit der Fall ist. Bevorzugt sind weiterhin keramische Kompositmaterialien.

Nicht-metallische Träger müssen in der Regel aktiviert werden. Unter "Aktivierung" des Trägers wird ein Vorgang verstanden, bei
30 dem auf der Oberfläche des Trägers Keime ausgebildet werden, die die anschließende stromlose Abscheidung des Platinmetalls fördern. Die Keime bestehen in der Regel aus einem Metall, vorzugsweise einem Platinmetall, insbesondere Palladium. Zur Aktivierung wird der Träger vorzugsweise mit der Lösung eines Sensibilisators
35 behandelt und anschließend mit der Lösung eines Platinmetallsalzes behandelt. Als Sensibilisator sind allgemein Reduktionsmittel geeignet, wobei Zinn(II)-Verbindungen, insbesondere Zinn(II)-chlorid, und Titan(III)-verbindungen besonders bevorzugt sind, gegebenenfalls in Kombination mit anderen Reduktionsmit-
40 teln. Weitere als Sensibilisatoren vorteilhafte Reduktionsmittel sind Salze der Hypophosphorigen Säure. Die Aktivierung ist beispielsweise in der EP-A-0 875 235 beschrieben, auf deren Offenbarung verwiesen wird.

8

Die Abscheidung erfolgt im Allgemeinen bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 100 °C, vorzugsweise im Bereich von 30 bis 100 °C und insbesondere im Bereich von 40 bis 85 °C.

5 Beispielsweise wird der Träger zur Abscheidung des Platinmetalls mit der vollständig formulierten Abscheidungslösung in Kontakt gebracht. Alternativ kann der Träger zunächst mit einer Lösung des Reduktionsmittels und des Kontrollagens, die gegebenenfalls die fakultativen Bestandteile der Abscheidungslösung ganz oder
10 teilweise enthält, in Kontakt gebracht werden. Das Platinmetall und die übrigen fakultativen Bestandteile werden dann bei der Abscheidungstemperatur oder einer z. B. bis zu 30 °C tieferen Temperatur zugesetzt. Weiter alternativ kann man den Träger mit einer Lösung der Platinmetallverbindung und des Kontrollagens in Kon-
15 takt bringen und dann eine Lösung des Reduktionsmittels hinzufügen.

Im erfindungsgemäßen Verfahren hat es sich als vorteilhaft erwiesen, während der Abscheidung des Platinmetalls auf dem Träger für
20 eine ausreichende Umwälzung der Abscheidungslösung zu sorgen, z. B. durch Pumpen oder Rühren.

Die Abscheidungslösung wird in ausreichend längerem Kontakt mit dem Träger belassen, um die stromlose Abscheidung des Platinme-
25 talls auf dem Träger zu erreichen. Die erforderliche Reaktionszeit liegt in der Regel zwischen 0,5 und 500 Minuten, vorzugsweise 1 und 300 Minuten und besonders bevorzugt zwischen 2 und 60 Minuten. In der Regel werden mehr als 70 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 80 Gew.-% und besonders bevorzugt mehr als 90 Gew.-% der
30 eingesetzten Platinmetalle auf dem Träger abgeschieden. Dabei wird das Platinmetall in der Regel so fest an den Träger gebunden, dass es beim Einsatz in katalytischen Reaktionen durch den Kontakt mit Flüssigkeiten und Gasen nicht nennenswert abgelöst wird. Die dem Kontrollagens zugrunde liegenden Elemente werden
35 auf dem Katalysator nur in vernachlässigbarer Menge gefunden.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren eignen sich für die Hydrierung organischer und anorganischer Verbindungen und insbesondere für organische Verbindungen, wie Olefine, z. B. Ethylen, Propy-
40 len, Acetylen und Butadien, Carbonylverbindungen, z. B. Aldehyden, Ketonen, Aromaten, wie z. B. Benzol, und besonders bevorzugt zur Hydrierung von Sauerstoff zur Herstellung von Wasserstoffperoxid.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid, wobei man den Sauerstoff und den Wasserstoff in einem flüssigen Medium, vorzugsweise einer im Wesentlichen wässriger Lösung mit einem erfindungsgemäßen Katalysator in Kontakt bringt.

Geeignete Reaktoren für die Synthese von H_2O_2 sind beispielsweise in den EP-A-068 862, EP-A-201 614 und der EP-A-448 884 beschrieben. Besonders bevorzugt sind Rohrreaktoren, in denen der erfindungsgemäße Katalysator als Schüttung vorliegt oder in Form von zylindrisch aufgebauten Katalysatoreinheiten eingepasst ist. Durch entsprechende Formgebung für die Träger, wie zuvor beschrieben, kann für optimale Strömungsverhältnisse für Gas und Flüssigkeit gesorgt werden.

Bevorzugt rieselt die flüssige Phase von oben nach unten über die Katalysatorschüttung. Dabei kann das Gas im Gleichstrom oder im Gegenstrom geführt werden kann, bevorzugt im Gleichstrom.

Bevorzugt kann der Wasserstoff dem Reaktor über eine oder mehrere Zwischeneinspeisungen stromabwärts vom Einspeisungspunkt des Sauerstoffs oder der Luft zugeführt werden. Die Leerrohrgeschwindigkeit von Reaktionsgas und Reaktionsmedium liegt vorzugsweise in einem Bereich von etwa 20 bis 7000 m/h, besonders bevorzugt in einem Bereich von 50 bis 1400 m/h.

Als Reaktionsmedium dient vorzugsweise Wasser und/oder C_1 - C_3 -Alkane, insbesondere Wasser und/oder Methanol. Wenn als Reaktionsmedium Wasser verwendet wird, kann diesem bis zu 20 Gew.-% des Alkohols, vorzugsweise Methanol, zugesetzt werden. Wird ein alkoholisches Reaktionsmedium eingesetzt, kann dieses zu 40 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 20 Gew.-% und besonders bevorzugt bis zu 5 Gew.-% Wasser enthalten. Ganz besonders bevorzugt wird Wasser als alleiniges Reaktionsmedium verwendet. Zur Stabilisierung des Wasserstoffperoxids gegen Zersetzung werden dem Reaktionsmedium Säuren, deren pKa-Wert vorzugsweise kleiner als der der Essigsäure ist, insbesondere Mineralsäuren, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Salzsäure, zugesetzt. Die Säurekonzentration beträgt in der Regel wenigstens 10^{-4} Mol/Liter, vorzugsweise 10^{-3} bis 10^{-1} Mol/Liter. Weiterhin werden in der Regel noch Spuren von Bromid oder Chlorid in Konzentrationen von 1 bis 1000 ppm, vorzugsweise 5 bis 700 ppm und besonders bevorzugt 50 bis 600 ppm zugesetzt. Es können aber auch andere Stabilisatoren, wie z. B. Formaldehyd, verwendet werden.

10

Das Reaktionsgas, das neben Wasserstoff und Sauerstoff auch noch inerte Gase wie Stickstoff oder Edelgase enthalten kann, weist in der Regel $O_2:H_2$ -Verhältnisse im Bereich von 2:1 bis 1000:1 auf. Vorzugsweise werden Molverhältnisse im Bereich von 5:1 bis 100:1, insbesondere 20:1 bis 100:1 eingesetzt. Der im Reaktionsgas verwendete Sauerstoff kann auch in Form von Luft dem Reaktionsgas zugemischt werden.

- 10 In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Reaktionsgas im Kreis geführt. In diesem Fall liegt das Molverhältnis im Frischgasgemisch in der Nähe der Stöchiometrie, vorzugsweise im Bereich von 1,5:1 bis 0,5:1. Das Molverhältnis $O_2:H_2$ im Kreisgas sollte im Bereich von 5:1 bis 1000:1, vorzugsweise im Bereich von 20:1 bis 100:1 liegen. Die Reaktion kann bei Normaldruck als auch bei
- 15 Überdrucken bis zu 200 bar durchgeführt werden. Vorzugsweise beträgt der Druck 10 bis 100 bar, insbesondere 10 bis 80 bar. Die Reaktionstemperatur kann im Bereich von 0 bis 80 °C liegen, vorzugsweise wird im Bereich von 5 bis 60 °C und insbesondere von 25 bis 55 °C gearbeitet. Vorzugsweise werden die Partialdrücke der
- 20 Reaktionsgase in der Reaktionsgasmischung im Reaktor als auch im Kreisgas so gewählt, dass sich unter Reaktionsbedingungen die Wasserstoffkonzentration unterhalb der unteren Explosionsgrenze befindet.
- 25 Durch das beschriebene Verfahren lassen sich Wasserstoffperoxidlösungen mit Wasserstoffgehalten oberhalb 2 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von 3 bis 25 Gew.-% herstellen. Die Konzentration kann durch Einstellung der Stoffströme in der gewünschten Weise gewählt werden. Langzeituntersuchungen haben gezeigt, dass auch
- 30 nach mehr als 40 Tagen Betriebsdauer keine oder nur eine geringfügige Abnahme der Katalysatoraktivität und Selektivität zu verzeichnen ist.
- 35 Im Gegensatz zu aus dem Stand der Technik bekannten Katalysatoren besitzen die erfindungsgemäß hergestellten Katalysatoren ausgezeichnete Katalysatoreigenschaften. Sie sind in Hydrierreaktionen hochaktiv und sehr selektiv. Außerdem wird durch das Verfahren eine besonders gute Haftung der Platinmetall-Partikel auf dem
- 40 Träger erzielt, weshalb mit den erfindungsgemäß hergestellten Katalysatoren besonders hohe Standzeiten erreichen.

Die Erfindung wird anhand der beigefügten Figur und der nachfolgenden Beispiele näher veranschaulicht.

11

Fig.1 zeigt den zeitlichen Verlauf der Raum-Zeit-Ausbeute für die durch einen erfindungsgemäßen Katalysator bzw. einen Vergleichskatalysator katalysierte Wasserstoffperoxid-Direktsynthese.

5

Herstellung der Katalysatoren

Beispiel 1 (= Vergleichsbeispiel, Kat. B1):

10 1200 g Steatit-Träger der Fa. Ceramtec in Form von Kugeln mit 2 mm Durchmesser wurden nacheinander mit Natronlauge, 25%-iger Schwefelsäure und dest. Wasser gewaschen. Die so vorbehandelten Kugeln wurden anschließend auf einer Nutsche aktiviert, indem man 3 min eine Lösung A (= 5 g/l SnCl_2 + 10 ml/l konz. Salzsäure) ein-

15 wirken ließ, dann nach Abfiltrieren und Waschen mit 0,5 l dest. Wasser 3 min eine Lösung B (= 0,2 g/l PdCl_2 + 1ml/l konz. Salzsäure) einwirken ließ. Nach erneutem Abfiltrieren und Waschen mit Wasser wurde die gesamte Prozedur wiederholt und zuletzt dreimal mit je 0,5 l dest. Wasser gespült.

20

Die Kugeln wurden feucht in ein Glasrohr eingebaut und mit einer Lösung C versetzt (= 70 g/l NH_4Cl , 23 g/l NH_3 , 30 g/l Natriumhypophosphit). Diese Lösung wurde mit Hilfe einer Pumpe so durch das Rohr gepumpt, dass die Kugeln sich gerade bewegen und ein Fließ-

25 bett bildeten. Über ein Reservoir, das gleichzeitig als Gasabscheider dient, wurde die Lösung wieder an den Eingang des Glasrohres zurückgeführt. Das Glasrohr war außerdem mit einem Doppelmantel versehen, der mit Heizflüssigkeit gefüllt ist. Die Temperatur in der Lösung wurde vor der Beschichtung unter Umpumpen auf

30 40 +/- 0,5 °C gebracht. Dann wurden 20 g einer Lösung D von 2,8 mg Hexachloroplatinsäure und 526 mg Natrium-tetra-chloro-palladat in Wasser zugegeben und die Reaktion gestartet. Nach 1 Stunde war die Reaktion beendet. Man ließ die Lösung ablaufen und spülte mit Wasser nach. Der so hergestellte Katalysator hatte einen Pd-

35 Gehalt von 145 mg/kg, entsprechend einem Abscheidegrad von 92 %.

Beispiel 2 (= Kat. B2):

Die Katalysatorpräparation aus Beispiel 1 wurde wiederholt mit

40 dem Unterschied, dass die Lösung D zusätzlich 405 mg Natriumwolframat enthielt.

Die Eigenschaften der Katalysatoren wurden in der Direktsynthese von Wasserstoffperoxid aus Wasserstoff und Sauerstoff überprüft.

45

Beispiel 3:

12

Ein Doppelmantelreaktor mit einem Innendurchmesser von 2,1 cm und einer Länge von 2,00 m wurde mit dem Katalysator B1 beschickt. Bei 40 °C und 50 bar Druck ließ man eine Lösung von 5 g/l Phosphorsäure und 120 mg/l Bromwasserstoff in Wasser mit einer Geschwindigkeit von 1,0 kg/h über das Katalysatorbett rieseln. Gleichzeitig wurde mit Hilfe eines Gaskompressors ein Gemisch von 3 % Wasserstoff und 97 % Sauerstoff mit einer Geschwindigkeit von 10 400 Nl/Stunde von oben nach unten im Kreis über das Katalysatorbett gepumpt. Das Gasgemisch wird mit Hilfe von zwei Massen-

10 durchflussmessern für Wasserstoff und Sauerstoff erzeugt. Seine Zusammensetzung wird mit Hilfe eines Wärmeleitdetektors, über den ein kleiner Teilstrom als Abgasstrom geleitet wurde, ermittelt und nachgeregelt.

15 Die Menge an durch die Reaktion zu Wasserstoffperoxid und Wasser verbrauchten Wasserstoffs wurde aus den eingeleiteten Massenströmen der Gase und aus dem Abgasstrom errechnet.

Das aus dem Reaktionsrohr austretende Produktgemisch wurde in einem Abscheider noch unter Druck von den Gasen getrennt und flüssig aus der Anlage herausgefördert. Der Massenstrom wurde gegen den Zulaufstrom bilanziert. Der Wasserstoffperoxidgehalt in dem flüssigen Austrag wurde durch Titration bestimmt.

20

25 Aus der Masse des Austragsstroms, dem Gehalt an Wasserstoffperoxid und der Menge verbrauchten Wasserstoffs wurde die Selektivität bezogen auf Wasserstoff errechnet. Der Raum-Zeit-Umsatz (RZU) ergibt sich als Verbrauch von Wasserstoff in mol pro Zeiteinheit bezogen auf das Volumen der Katalysatorschüttung.

30 Die Raum-Zeit-Ausbeute (RZA) ergibt sich aus der pro Zeiteinheit gebildeten Menge Wasserstoffperoxids bezogen auf das Volumen von 690 ml Katalysatorschüttung in dem Rohrreaktor. Die Ergebnisse von sind in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengestellt. Den

35 zeitlichen Verlauf der Raum-Zeit-Ausbeute zeigt Fig. 1.

Beispiel 4:

Beispiel 3 wurde wiederholt mit dem Unterschied, dass der Katalysator B2 verwendet wurde. Diese Maßnahme führt zu einer höheren Raum-Zeit-Ausbeute aufgrund einer höheren Aktivität und einer etwas besseren Selektivität (vgl. Tabelle 1 und Fig. 1). Man sieht, dass die RZA für den erfindungsgemäßen Katalysator stets oberhalb des RZA des Vergleichskatalysators verläuft.

40

13

Nr.	Katalysator	T [°C]	Selektivität	RZU	RZA	Laufzeit	
				[molH ₂ /lh]	[gH ₂ O ₂ /lh]		
5	3	B1	50 °C	79 %	3,0-2,7	85-77	90 h
	4	B2	50 °C	81 %	3,4-3,0	100-85	>400 h

10

15

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. 5 Geträgerter Platinmetall-Katalysator, erhältlich durch kontrollierte stromlose Abscheidung wenigstens eines Platinmetalls aus einer Abscheidungslösung, die
 - i) wenigstens eine homogen gelöste Platinmetallverbindung,
 - 10 ii) ein Reduktionsmittel und
 - iii) wenigstens ein unter Isopolysäuren und Heteropolysäuren von Niob, Tantal, Molybdän, Wolfram und Vanadium oder deren Salze ausgewähltes Kontrollagens enthält.
- 15 2. Katalysator nach Anspruch 1, wobei das Platinmetall unter Palladium oder einer Kombination von Palladium und Platin ausgewählt ist.
- 20 3. Katalysator nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Platinmetallverbindung einen Platinmetallkomplex mit einem stickstoffhaltigen Liganden umfasst.
- 25 4. Katalysator nach einen der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Abscheidungslösung einen pH-Wert von 8 bis 12 aufweist.
- 30 5. Katalysator nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Isopolysäure oder Heteropolysäure in situ in der Abscheidungslösung aus einer monomeren oder oligomeren Oxosäure gebildet ist.
- 35 6. Katalysator nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Träger vor der Abscheidung aktiviert worden ist.
- 40 7. Katalysator nach Anspruch 6, wobei der Träger zur Aktivierung mit einer Lösung eines Sensibilisators behandelt und anschließend mit der Lösung eines Platinmetallsalzes behandelt worden ist.
- 45 8. Katalysator nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Träger ausgewählt ist unter keramischen Werkstoffen und Gläsern.

15

9. Verfahren zur Hydrierung molekularer anorganischer oder organischer Verbindungen, bei dem man die zu hydrierende Verbindung in Gegenwart eines Katalysators nach einem der Ansprüche 1 bis 8 mit Wasserstoff in Kontakt bringt.

5

10. Verfahren nach Anspruch 9 zur Herstellung von Wasserstoffperoxid, wobei die anorganische Verbindung molekularer Sauerstoff ist.

- 10 11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei man den Sauerstoff und den Wasserstoff in einem flüssigen Medium mit dem Katalysator in Kontakt bringt.

12. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators nach einem der Ansprüche 1 bis 8, bei dem man wenigstens ein Platinmetall auf einem Träger aus einer Abscheidungslösung stromlos abscheidet, die

i) wenigstens eine homogen gelöste Platinmetallverbindung,

20

ii) ein Reduktionsmittel und

iii) wenigstens ein unter Isopolysäuren und Heteropolysäuren von Niob, Tantal, Molybdän, Wolfram und Vanadium oder deren Salze ausgewähltes Kontrollagens enthält.

25

30

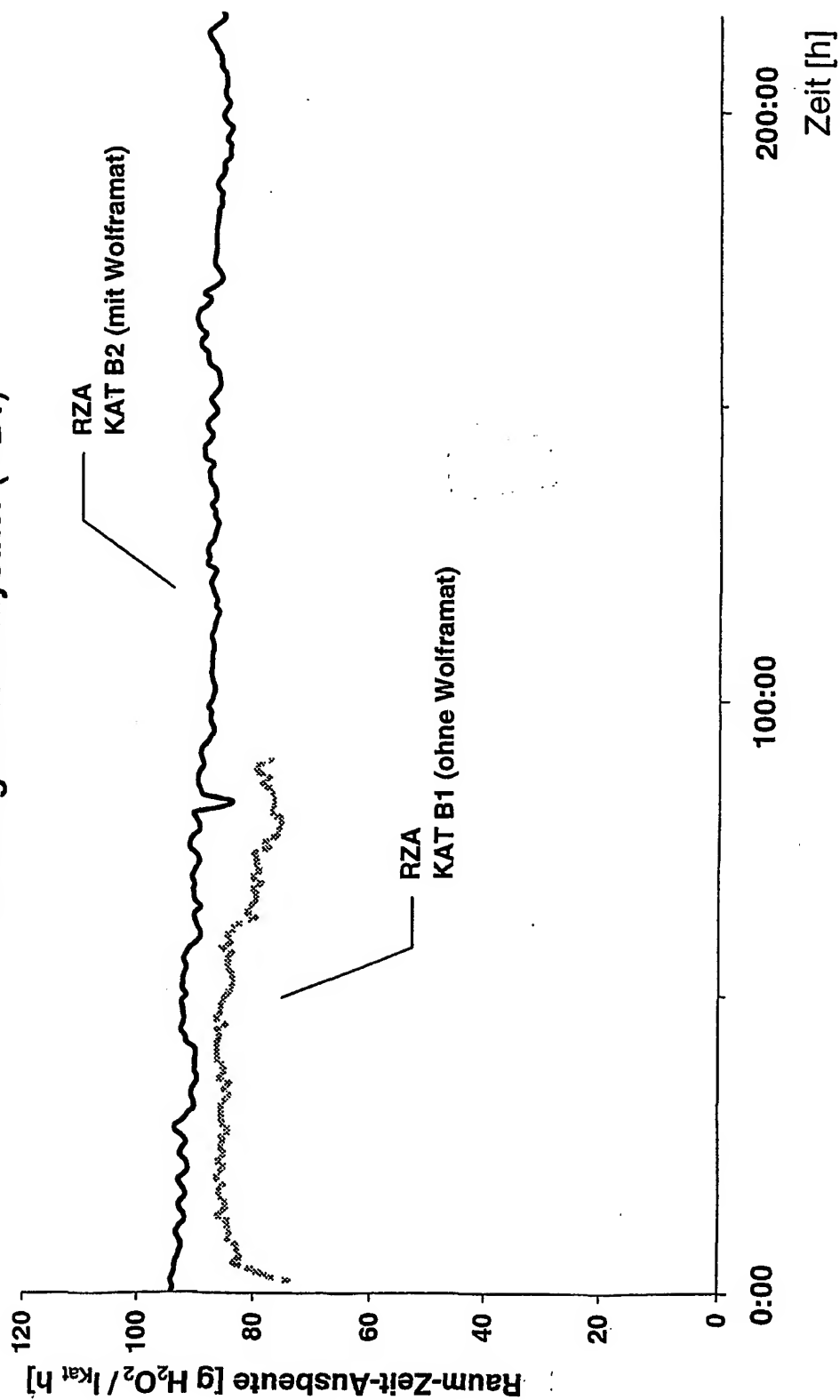
35

40

45

Fig. 1/1

Figur 1: RZA-Verlauf für erfindungsgemäßen Katalysator (= B2) und Vergleichskatalysator (= B1)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 01/11346

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J23/64 B01J27/186 B01J37/03 C23C18/44 C23C18/18
C01B15/029 C07B31/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C23C C01B B01J C07B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 320 821 A (NAGASHIMA HIROMITSU ET AL) 14 June 1994 (1994-06-14) the whole document	1-11
A	EP 0 878 235 A (AKZO NOBEL NV ;EKA CHEMICALS AB (SE)) 18 November 1998 (1998-11-18)	
A	DE 29 34 584 A (SCHLOETTER FA DR ING MAX) 19 March 1981 (1981-03-19)	
A	DE 20 46 521 A (LICENTIA GMBH) 23 March 1972 (1972-03-23)	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 February 2002

Date of mailing of the international search report

18/02/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Zuurdeeg, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/11346

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5320821	A	14-06-1994	JP 5270806 A	19-10-1993
EP 0878235	A	18-11-1998	EP 0878235 A1	18-11-1998
			BR 9801535 A	02-03-1999
			CA 2235981 A1	05-11-1998
			CN 1198365 A	11-11-1998
			JP 10309477 A	24-11-1998
			KR 269538 B1	16-10-2000
			NO 982015 A	06-11-1998
			PL 326147 A1	09-11-1998
			RU 2150322 C1	10-06-2000
			US 6207128 B1	27-03-2001
DE 2934584	A	19-03-1981	DE 2934584 A1	19-03-1981
DE 2046521	A	23-03-1972	DE 2046521 A1	23-03-1972

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/11346

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
IPK 7	B01J23/64 C01B15/029	B01J27/186 C07B31/00
	B01J37/03	C23C18/44 C23C18/18
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
IPK 7	C23C	C01B B01J C07B
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 320 821 A (NAGASHIMA HIROMITSU ET AL) 14. Juni 1994 (1994-06-14) das ganze Dokument	1-11
A	EP 0 878 235 A (AKZO NOBEL NV ;EKA CHEMICALS AB (SE)) 18. November 1998 (1998-11-18)	
A	DE 29 34 584 A (SCHLOETTER FA DR ING MAX) 19. März 1981 (1981-03-19)	
A	DE 20 46 521 A (LICENTIA GMBH) 23. März 1972 (1972-03-23)	
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
11. Februar 2002		18/02/2002
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Zuurdeeg, B

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/11346

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5320821	A	14-06-1994	JP	5270806 A	19-10-1993
EP 0878235	A	18-11-1998	EP	0878235 A1	18-11-1998
			BR	9801535 A	02-03-1999
			CA	2235981 A1	05-11-1998
			CN	1198365 A	11-11-1998
			JP	10309477 A	24-11-1998
			KR	269538 B1	16-10-2000
			NO	982015 A	06-11-1998
			PL	326147 A1	09-11-1998
			RU	2150322 C1	10-06-2000
			US	6207128 B1	27-03-2001
DE 2934584	A	19-03-1981	DE	2934584 A1	19-03-1981
DE 2046521	A	23-03-1972	DE	2046521 A1	23-03-1972